

51

Int. Cl.:

C 07 d, 49/44

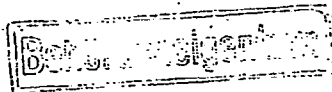
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 p, 9



10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 132 079

Aktenzeichen: P 21 32 079.6

Anmeldetag: 28. Juni 1971

Offenlegungstag: 11. Januar 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 1,3-Diazacycloalkenen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Hagen, Helmut, Dr.-Ing., 6710 Frankenthal; Becke, Friedrich, Dr.,
6900 Heidelberg

DT 2132079

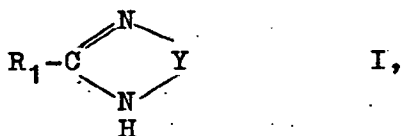
Unser Zeichen: O.Z.27 569 WB/Be

6700 Ludwigshafen, 24.6.1971

Verfahren zur Herstellung von 1,3-Diazacycloalkanen

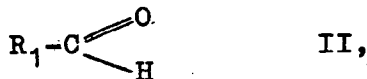
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Diazacycloalkanen durch Umsetzung von Aldehyden mit Diaminoalkanen und elementarem Schwefel.

Es wurde gefunden, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R_1 ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, heterocyclischen Rest oder einen in o,o'-Stellung unsubstituierten aromatischen Rest bedeutet, Y für den Rest $\begin{array}{c} \text{R}_2 \quad \text{R}_2 \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ oder den Rest $\begin{array}{c} \text{R}_2 \quad \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \\ | \quad | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ steht, die

einzelnen Reste R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen Rest stehen, darüber hinaus auch die beiden Reste R_2 zusammen mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen Glieder eines Ringes bezeichnen können, vorteilhaft erhält, wenn man Aldehyde der allgemeinen Formel

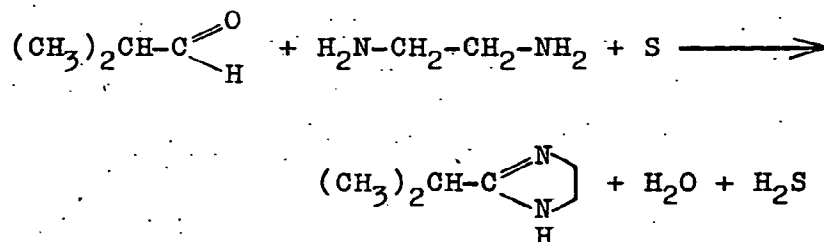


in der R_1 die vorgenannte Bedeutung hat, mit Diaminoalkanen der allgemeinen Formel



in der Y die vorgenannte Bedeutung hat, und elementarem Schwefel umsetzt.

Die Umsetzung läßt sich für den Fall der Verwendung von Isobutyraldehyd und Äthylendiamin durch folgende Formel wiedergeben:



Das Verfahren nach der Erfindung liefert auf einfachem und wirtschaftlichem Wege 1,3-Diazacycloalkene in guter Ausbeute und Reinheit.

Man setzt Ausgangsstoff II mit Ausgangsstoff III und elementarem Schwefel in der Regel in stöchiometrischer Menge um. Man kann aber auch Ausgangsstoff III und/oder Schwefel im Überschuß, z.B. bis zum 1,2-fachen Überschuß über die stöchiometrische Menge, bezogen auf Ausgangsstoff II, verwenden. Anstelle der Ausgangsstoffe II kommen auch unter den Reaktionsbedingungen solche Stoffe bildende Verbindungen, z.B. Paraformaldehyd, in Betracht.

Bevorzugte Ausgangsstoffe II und III und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche, in deren Formeln R_1 ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, einen Aarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen 5- oder 6-gliedrigen, heterocyclischen Ring, der ein Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoffatom bzw. ein weiteres Stickstoffatom enthalten kann, oder einen in o,o'-Stellung unsubstituierten, in den übrigen 3 Stellungen jeweils durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen und/oder Atome, z.B. Alkyl-, Alkoxygruppen, Dialkylaminogruppen, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, substituierten oder unsubstituierten Phenylrest bedeutet, Y für den Rest $\begin{array}{c} \text{R}_2 \text{ R}_2 \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ oder den Rest

$\begin{array}{c} \text{R}_2 \text{ R}_2 \text{ R}_3 \\ | \quad | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ steht, die einzelnen Reste R_2 und R_3 gleich oder

verschieden sein können und jeweils für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, darüber hinaus auch die beiden Reste R_2 zusammen mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen, alicyclischen Ringes bezeichnen können. Die genannten Reste und Ringe können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen, Dialkylamino-, Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, substituiert sein.

Als Ausgangsstoffe II kommen z.B. in Frage: Isobutyraldehyd, Acetaldehyd, Formaldehyd, Benzaldehyd, Cyclohexylaldehyd, Cyclopentylaldehyd, Phenylacetaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, m,p-Dichlor-benzaldehyd, m-Brom-benzaldehyd, m-Methyl-benzaldehyd, p-Isobutyl-benzaldehyd, p-Methoxy-benzaldehyd, p-Diäthylamino-benzaldehyd, Furfurol, Furan-3-aldehyd, Pyridinaldehyd-(2), Pyridinaldehyd-(3), Pyrrolaldehyd-(2), Imidazolaldehyd-(4).

Beispielsweise folgende Diaminoalkane sind als Ausgangsstoffe III geeignet; 1,2-Diamino-äthan, 1,2-Diamino-propan, 3,4-Diamino-hexan, 2,3-Diaminobutan, 1,3-Diamino-propan, 1,3-Diaminobutan, 1,3-Diamino-2-äthylhexan, 1,2-Diaminobutan, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclopentan, 1-Amino-2-aminomethylcyclohexan, 1-Amino-2-aminomethylcyclopentan.

Die Umsetzung wird in der Regel bei einer Temperatur zwischen 40 und 160°C, vorzugsweise zwischen 60 und 120°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Zweckmäßig verwendet man unter den Reaktionsbedingungen inerte, organische Lösungsmittel, z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol; Alkanole wie Methanol, Äthanol, Propanol oder Butanol; Glykoläther wie Glykolmonomethyläther; oder entsprechende Gemische. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 5 bis 20 Mol Lösungsmittel je 1 Mol Ausgangsstoff II.

Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ausgangsstoff II und Ausgangsstoff III, gegebenenfalls zusammen mit einem Lösungsmittel, werden auf die Reaktionstemperatur erwärmt und nun wird elementarer Schwefel zugesetzt. Anschließend läßt man das Gemisch noch 4 bis 12 Stunden bei der Reaktionstemperatur reagieren. Dann wird der Endstoff in üblicher Weise, z.B. durch Kristallisation und Filtration bzw. durch Destillation des Gemisches, abgetrennt. Der Endstoff wird, falls erforderlich, durch Umkristallisation gereinigt.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren neuen Verbindungen sind Hilfsmittel für die Textilindustrie und Kautschukindustrie, Pflanzenschutzmittel sowie wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

60 Teile Äthylendiamin in 800 Teilen Benzol werden auf 50°C erwärmt und 72 Teile Isobutyraldehyd zugegeben. Das Gemisch wird auf Rückflußtemperatur erwärmt und das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert. Nach 30 Minuten werden 32 Teile Schwefel zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 15 Stunden bis zum Ende der Schwefelwasserstoffentwicklung bei 80°C gehalten. Anschließend wird bei Normaldruck das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Bei $K_p = 85^\circ\text{C}$ erhält man 100 Teile 2-Isopropyl- Δ^2 -imidazolin. Die Ausbeute entspricht 90 % der Theorie.

Beispiel 2

Zu 60 Teilen Äthylendiamin in 500 Teilen Benzol als Lösungsmittel werden bei 50°C portionsweise 30 Teile Paraformaldehyd zugegeben. Nach Abtrennung des Wassers werden 32 Teile Schwefel zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird nun 16 Stunden auf

Rückflußtemperatur erhitzt. Durch Destillation des Gemischs erhält man bei $Kp_4: 90-95^{\circ}C$ 61 Teile $\Delta 2$ -Imidazolin. Die Ausbeute entspricht 87 % der Theorie.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 werden 74 Teile 1,3-Diaminopropan mit 30 Teilen Paraformaldehyd und 32 Teilen Schwefel umgesetzt. Bei $Kp_{1-2}: 87-89^{\circ}C$ erhält man 78 Teile Tetrahydropyrimidin (1,3-Diazacyclohexen-2), entsprechend einer Ausbeute von 93 % der Theorie.

Beispiel 4

Analog Beispiel 2 werden 74 Teile 1,2-Diaminopropan mit 30 Teilen Paraformaldehyd und 32 Teilen Schwefel umgesetzt. Bei $Kp_{0,5}: 60$ bis $62^{\circ}C$ erhält man 72 Teile 4-Methyl- $\Delta 2$ -imidazolin. Die Ausbeute entspricht 86 % der Theorie.

Beispiel 5

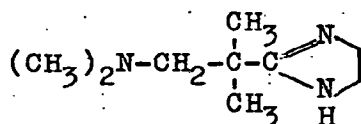
Analog Beispiel 2 werden 57 Teile 2-Aminomethylcyclopentylamin mit 15 Teilen Paraformaldehyd und 16 Teilen Schwefel in 400 Teilen Toluol umgesetzt. Bei $Kp_{0,2}: 92$ bis $97^{\circ}C$ erhält man 44 Teile 4,5-Trimethylen-1,3-diazacyclohexen-2. Die Ausbeute entspricht 71 % der Theorie.

Beispiel 6

Analog Beispiel 2 werden 125 Teile 1,2-Diaminocyclohexan mit 30 Teilen Paraformaldehyd und 32 Teilen Schwefel in 600 Teilen Toluol umgesetzt. Bei $Kp_{0,2}: 102$ bis $108^{\circ}C$ erhält man 90 Teile Hexahydrobenzimidazol, entsprechend einer Ausbeute von 73 % der Theorie.

Beispiel 7

Analog Beispiel 1 werden 60 Teile Äthylendiamin mit 129 Teilen Dimethylaminopivalinaldehyd und 32 Teilen Schwefel in 800 Teilen Benzol umgesetzt. Bei Kp_1 103 bis 109°C erhält man 136 Teile 2-(1',1'-Dimethyl-2'-dimethylamino-äthyl-) Δ 2-imidazolin, entsprechend einer Ausbeute von 80 % der Theorie.



Beispiel 8

Analog Beispiel 2 werden 74 Teile 1,2-Diaminopropan mit 72 Teilen Isobutyraldehyd und 32 Teilen Schwefel in 800 Teilen Benzol umgesetzt. Bei $Kp_{0,3}$ 67 bis 72°C erhält man 97 Teile 2-Iso-propyl-4-methyl- Δ 2-imidazolin, entsprechend einer Ausbeute von 77 % der Theorie.

Beispiel 9

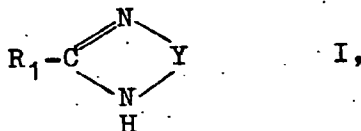
Analog Beispiel 2 werden 60 Teile Äthylendiamin mit 106 Teilen Benzaldehyd und 32 Teilen Schwefel in 600 Teilen Toluol umgesetzt. Bei Kp_1 115 bis 121°C erhält man 104 Teile 2-Phenyl- Δ 2-imidazolin mit $Fp = 98^{\circ}\text{C}$ (aus Ligroin). Die Ausbeute entspricht 85 % der Theorie.

Beispiel 10

Analog Beispiel 2 werden 60 Teile Äthylendiamin mit 96 Teilen Furfurol und 32 Teilen Schwefel in 800 Teilen Glykolmonomethyl-Äther umgesetzt. Man erhält 84 Teile 2-(2'-Imidazolinyl-)furan mit $Fp: 180^{\circ}\text{C}$ (aus Wasser umkristallisiert). Die Ausbeute entspricht 62 % der Theorie.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von 1,3-Diazacycloalkenen der allgemeinen Formel

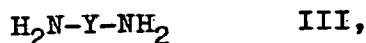


in der R_1 ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, heterocyclischen Rest oder einen in o,o'-Stellung unsubstituierten aromatischen Rest bedeutet, Y für den Rest $\begin{array}{c} \text{R}_2 \quad \text{R}_2 \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ oder den Rest $\begin{array}{c} \text{R}_2 \quad \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \\ | \quad | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ steht,

die einzelnen Reste R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen Rest stehen, darüber hinaus auch die beiden Reste R_2 zusammen mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen Glieder eines Ringes bezeichnen können, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde der allgemeinen Formel



in der R_1 die vorgenannte Bedeutung hat, mit Diaminalkanen der allgemeinen Formel



in der Y die vorgenannte Bedeutung hat, und elementarem Schwefel umsetzt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG